UNIVERSITÉ DE LAUSANNE – FACULTÉ DES SCIENCES
Institut de Chimie Minérale et Analytique

Contribution à l'étude des diagrammes de phase des systèmes cobalt–germanium et nickel–germanium

RÉSUMÉ DE LA THÈSE

présentée
à la Faculté des Sciences de l'Université de Lausanne
pour l'obtention du grade de docteur ès sciences

par

ANDRÉ DAYER
Ingénieur-chimiste EPFL

1976

ELSEVIER SEQUOIA S.A., LAUSANNE
1980

Imprimatur

Université de Lausanne

Faculté des Sciences

Vu le rapport présenté par le jury d'examen, composé de

MM. les Professeurs Pierre FESCHOTTE, directeur de thèse, Klaus YVON expert et Georges BRUNISHOLZ, président du jury,

le Conseil de Faculté autorise l'impression de la thèse de Monsieur André DAYER, ingénieur chimiste diplômé de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne,

intitulée " Contribution à l'étude des diagrammes de phases des systèmes Co - Ge et Ni - Ge".

Lausanne, le 17 décembre 1976

Pour *Le doyen de la Faculté des Sciences:*
Professeur Georges BRUNISHOLZ

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Journal of the Less-Common Metals, 72 (1980) 51 - 70
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in the Netherlands

LES SYSTÈMES BINAIRES COBALT–GERMANIUM ET NICKEL–GERMANIUM: ÉTUDE COMPARÉE

ANDRÉ DAYER et PIERRE FESCHOTTE

Institut de Chimie Minérale et Analytique, Université de Lausanne, Place du Château 3, CH-1005 Lausanne (Suisse)

(Reçu le 11 juillet 1979)

Résumé

Les systèmes Co–Ge et Ni–Ge ont été réexaminés en détail par analyse thermique différentielle, rayons X, micrographie, microsonde et microdureté, en particulier du côté riche en cobalt ou en nickel, région où se forment dans un faible intervalle de température des phases instables telles que Co_4Ge et Ni_5Ge_2 très étroites, ainsi qu'une phase Ni_3Ge (25,6 at.% Ge) distincte de la phase cubique (type $AuCu_3$) de même formule, plus riche en nickel.

On trouve par ailleurs les phases suivantes: Co_5Ge_2 étroite, stable entre 636 et 382 °C; Co_5Ge_3 assez large à haute température, avec une variété allotropique en dessous de 385 °C; CoGe également assez large; puis Co_5Ge_7 et $CoGe_2$ étroites à fusions non-congruentes. Pour le système Ni–Ge, outre les deux phases instables de haute température Ni_5Ge_2 et Ni_3Ge, on retrouve Ni_5Ge_3 et Ni_3Ge larges et fondant de manière congruente, enfin NiGe étroite à fusion incongruente.

Les deux systèmes se ressemblent par une notable solubilité du germanium dans le cobalt et le nickel (au maximum 17,5 at.% dans le cobalt, 16 at.% dans le nickel) et par la phase très large Co_5Ge_3 et Ni_5Ge_3 à fusion congruente et structure hexagonale de paramètres très voisins. Ils se distinguent par toutes les autres phases décelées. Les raisons de ces dissemblances sont discutées dans le cadre des autres alliages du germanium avec les métaux de transition.

Summary

The Co–Ge and Ni–Ge binary systems were reinvestigated in detail by differential thermal analysis, X-ray diffraction, micrography, microhardness and X-ray microprobe analysis, in particular on the cobalt- and nickel-rich sides where unstable phases are formed within a small range of temperature and composition, *e.g.* Co_4Ge, Ni_5Ge_2 and also Ni_3Ge (25.6 at.% Ge) which is different from the $AuCu_3$ type.

We found the following phases: Co_5Ge_2, with a very narrow composition range, is stable between 636 and 382 °C; Co_5Ge_3 is non-stoichiometric

with an allotropic transformation below 385 °C; CoGe is also non-stoichiometric; Co_5Ge_7 and $CoGe_2$ are stoichiometric and melt incongruently.

Ni_5Ge_2 only exists between 1102 and 1045 °C and Ni_3Ge (25.6 at.% Ge) between 1118 and 1082 °C, whereas NiGe is only found with a stoichiometric composition.

The two systems are only analogous in the solid solution of germanium in cobalt or nickel and in the high temperature form of the Hume-Rothery phase Ni_5Ge_3 or Co_5Ge_3. The possible reasons for their differences are discussed.

---

1. Introduction

Les systèmes Co–Ge et Ni–Ge sont connus dans leurs grandes lignes depuis les travaux suivants.

1.1. Système binaire Co–Ge

Un premier travail exploratoire sur l'ensemble du diagramme conduit Pfisterer et Schubert [1] à signaler l'existence de quatre phases intermédiaires: Co_2Ge du type NiAs, non stoechiométrique de 30 à 42 at.% Ge, fondant à 1200 °C; CoGe plus étroite, Co_2Ge_3 et $CoGe_2$ à fusions incongruentes vers 982, 750 et 842 °C respectivement. Avec seulement 14 alliages, ces auteurs ont estimé les domaines de phases par rayons X, micrographie et analyse thermique (Fig. 1).

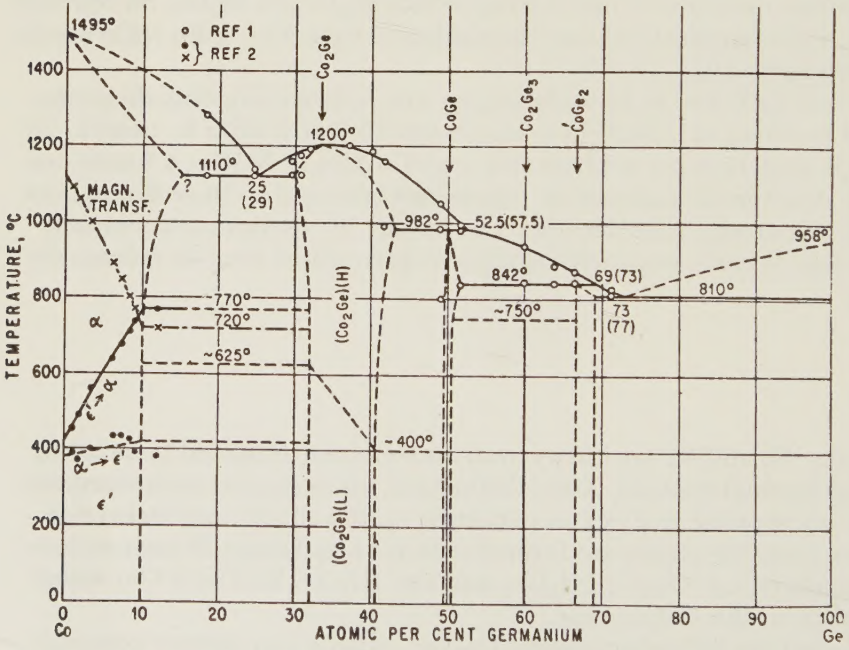


Fig. 1. Le système Co–Ge selon les travaux antérieurs, d'après réf. 3.

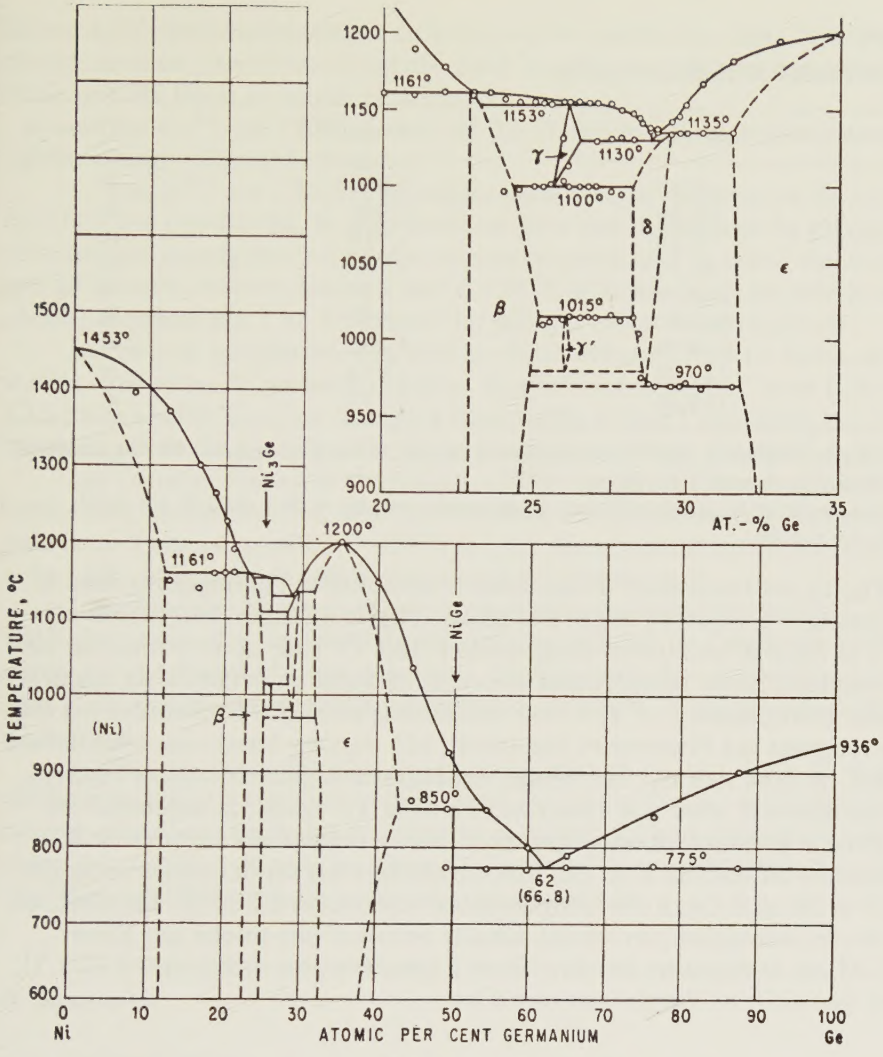


Fig. 2. Le système Ni–Ge selon les travaux antérieurs, d'après réf. 3.

Le domaine α riche en cobalt, étudié ensuite par Köster et Horn [2] du point de vue magnétique, s'étend jusqu'à 10 at.% Ge, cependant que Wei [4] signale la très faible solubilité du cobalt dans le germanium. Les études suivantes souvent contradictoires concernent la composition et la formule des phases intermédiaires, alors même que leur nombre demeure encore incertain [5 - 10]. L'emploi de la microsonde sur plus de 30 alliages soigneusement recuits était donc souhaitable pour fixer les domaines d'existence de ces phases, en particulier en fonction de la température.

1.2. Système binaire Ni–Ge au-dessus de 500 °C

Le premier tracé du diagramme fut donné par Ruttewit et Masing [11] : en première approximation, la ressemblance avec le système Co–Ge se mani-

TABLEAU 1

Spectre de poudre du composé Co_5Ge_2

h k l	*2θ mesuré*	*d mesuré*	*I observé*
0 0 2	45,65	2,951	w
1 1 0	68,80	2,026	st
1 1 1	73,25	1,919	st
0 2 0	81,55	1,753	m
0 0 4	101,75	1,476	m
1 1 3	108,95	1,407	st
1 2 1	124,70	1,292	st
1 2 2	140,80	1,215	st
0 3 0	155,80	1,171	st

Poudre recuite 10 jours à 540 °C, composition 29,0 at.% Ge, anticathode Cr $K\alpha_1$, caméra Debye–Scherrer, diamètre 11,48 cm.
Les valeurs de paramètres calculées par programme sont a = 4,06 ± 0,01 Å, c = 5,90 ± 0,01 Å, c/a = 1,45.

feste (Fig. 2) par l'existence d'une notable solubilité du germanium dans le cobalt (estimée à 11 at.%) et par des phases Ni_2Ge à fusion congruente vers 1200 °C et NiGe à fusion non congruente à 850 °C. Une zone complexe de phases stables à haute température apparaît, mettant en évidence de manière incertaine trois phases γ, γ' et δ non identifiées, alors que le domaine β a été ensuite reconnu par Pfisterer et Schubert [12] comme étant une surstructure du nickel, de type $AuCu_3$. Les détails structuraux et paramétriques figurent, à titre comparatif, avec nos résultats (Tableau 1). Enfin, la solubilité du nickel dans le germanium est négligeable. Notre étude faite sur plus de 50 compositions différentes s'est dès lors concentrée sur les domaines compris entre 10 et 50 at.% Ge, à des températures supérieures à 500 °C. En effet, au début de ces recherches, un travail détaillé venait d'être publié par Ellner *et al.* [13] sur le domaine des équilibres à températures inférieures à 500 °C, de sorte que nous ne l'avons pas repris ici.

2. Méthodes expérimentales

Les métaux utilisés sont le germanium en morceaux de Fluka, titrant plus de 99,999% Ge avec moins de 0,2 ppm Fe et 0,2 ppm Si, et le cobalt pulvérisé (éponge) de Koch-Light Laboratories et le nickel de même préparation (Fluka) tous deux à la pureté de 99,99%.

Les alliages d'environ 10 g sont chauffés dans un creuset d'alumine frittée, bien dégazée, par chauffage inductif d'un cylindre de tantale comme suscepteur. L'atmosphère protectrice est de l'argon très pur et la température est contrôlée par un thermocouple Pt/Pt–Rh18 gaîné d'alumine, ce qui permet d'homogénéiser l'alliage fondu. L'emploi du four à arc donne de mauvais résultats, surtout en causant des pertes importantes en germanium. Afin de maîtriser la composition dans nos synthèses, l'analyse chimique des échan-

tillons a été systématiquement conduite après dissolution dans l'eau régale, à chaud, avec un peu d'eau oxygénée pour les alliages riches en germanium. Seuls ont été titrés le cobalt et le nickel:

– l'ion Co^{2+} par l'EDTA vers pH 5,5 (tampon à l'urotropine) avec le xylène-orange comme indicateur;

– l'ion Ni^{2+} par l'EDTA en milieu ammoniacal en présence de murexide. Dans ces conditions, le germanate ne gêne pas. Le dosage du germanium effectué par absorption atomique est moins précis que le calcul de sa teneur par différence, connue à mieux que 0,5 at.% (alliages riches en cobalt ou nickel) et même à 0,1 at.% Ge pour les alliages riches en germanium.

Les recuits nécessaires à la mise en équilibre sont faits en tubes de silice scellés sous pression partielle d'argon. Ils s'échelonnent de 4 mois (350 °C) à 15 jours (1000 °C). Une trempe à l'eau suffit à fixer l'équilibre, sauf dans le cas de la phase Co_4Ge détectée dans ce travail mais non isolable à froid.

Les courbes d'analyse thermique différentielle (ATD) servant à l'établissement du diagramme, ainsi que les aires des pics servant à la mesure des paliers de Tammann, ont été effectuées sur des appareils précédemment décrits [14], étalonnés *in situ* par la fusion de métaux purs.

L'analyse des phases à la microsonde électronique de type ARL, modèle EMX-SM, conduit à une reproductibilité des mesures de l'ordre de ±0,3 at.% sur les compositions et à une précision, compte tenu des corrections d'absorption et de fluorescence, de ±0,5 à 0,8 at.% Ge selon la composition globale de l'alliage.

Suffisantes pour détecter des phases, ces mesures ont donc dû être complétées par l'observation micrographique et la mesure des variations des paramètres cristallins. Enfin les mesures de la dureté Vickers permettent de comparer de ce point de vue les phases intéressantes, en particulier Co_5Ge_3 et Ni_5Ge_3 très différentes du point de vue mécanique.

3. Résultats

3.1. Système Co–Ge

Par rapport à la Fig. 1, l'ATD donne plusieurs indications nouvelles.

– Il y a un palier court à 1123 °C précédant l'eutectique à 1108 °C. Il se forme une phase Co_4Ge, selon une composition estimée par les paliers de Tammann à 1123 °C et confirmée par la disparition à 20 at.% Ge du palier eutectique. Cette phase disparaît à 1105 °C et ne peut être retenue par la trempe à l'eau (Fig. 3).

– Deux paliers se forment à 636 et 382 °C révélant la phase également passagère en température, de formule provisoire Co_5Ge_2, également difficile à fixer par la trempe, donc invisible à la microsonde, mais détectable aux rayons X (28,5 at.% Ge).

– Les autres accidents thermiques concordent assez bien avec le diagramme antérieur de la Fig. 1, en particulier par la fusion péritectique de CoGe trouvée à 985 °C (982 °C) et celle de $CoGe_2$ à 832 °C (842 °C), moins

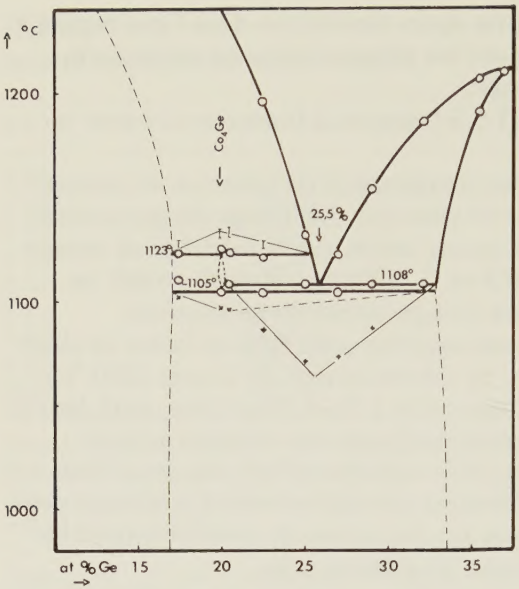
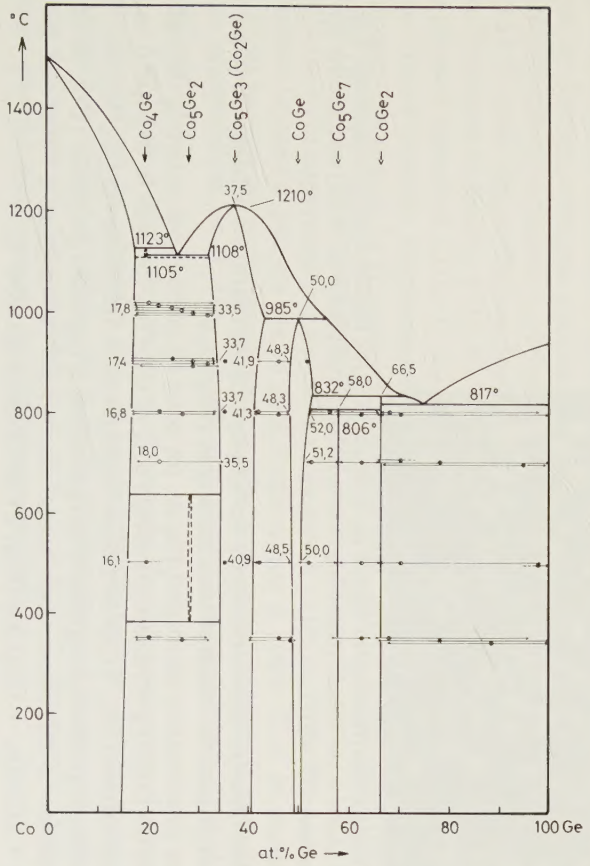


Fig. 3. Détail de la région 25 at.% Ge du système Co–Ge à $T > 1000$ °C.

bien pour la décomposition de Co_5Ge_7 à 806 °C (contre celle de Co_2Ge_3 vers 750 °C). Notons que le changement de structure cristalline de Co_2Ge estimé entre 600 et 400 °C par Pfisterer et Schubert [1] n'est pas décelé du tout par ATD.

La Fig. 4 tient compte des résultats thermiques précédents en y incluant ceux de l'analyse par microsonde. La non-stoechiométrie large de Co_5Ge_3 (maximale de 32,5 à 43 at.% Ge vers 1000 - 1100 °C) se réduit peu à température ordinaire (34 - 40 at.% Ge). La phase CoGe est nettement élargie à haute température (48,3 - 52,5 at.% Ge), assez étroite cependant à 350 °C (50 ± 1 at.%). Par contre, Co_5Ge_7 et $CoGe_2$ sont stoechiométriques dans la limite de la précision des mesures (paramètres par rayons X compris). Notons enfin une solubilité α du germanium dans le cobalt assez constante (16,1 - 17,8 at.% Ge), supérieure à celle évaluée précédemment par la méthode magnétique avec 12 at.% selon réf. 2.

C'est finalement grâce à la diffraction des rayons X associée à la micrographie qu'il a été possible de confirmer l'existence de la phase Co_5Ge_2 et de préciser dans quelles conditions le composé Co_2Ge change effectivement de structure en dessous de 385 °C (Figs. 5 et 6). Le palier de Tammann à 382 - 385 °C présente en effet une allure qui donne à supposer (Fig. 6) qu'il résulte de la somme de deux effets thermiques très rapprochés, impossibles à séparer par ATD, à 382 et 385 °C. Vers la composition 30 at.% Ge, au delà de Co_5Ge_2 (28,5 %), il devrait en effet diminuer, alors qu'un changement significatif de la pente annonce une autre transformation. Il ne peut s'agir que de la phase Co_5Ge_3 qui se modifie en forme de basse température, ceci d'autant plus difficilement que la teneur en germanium augmente. Un tel phénomène



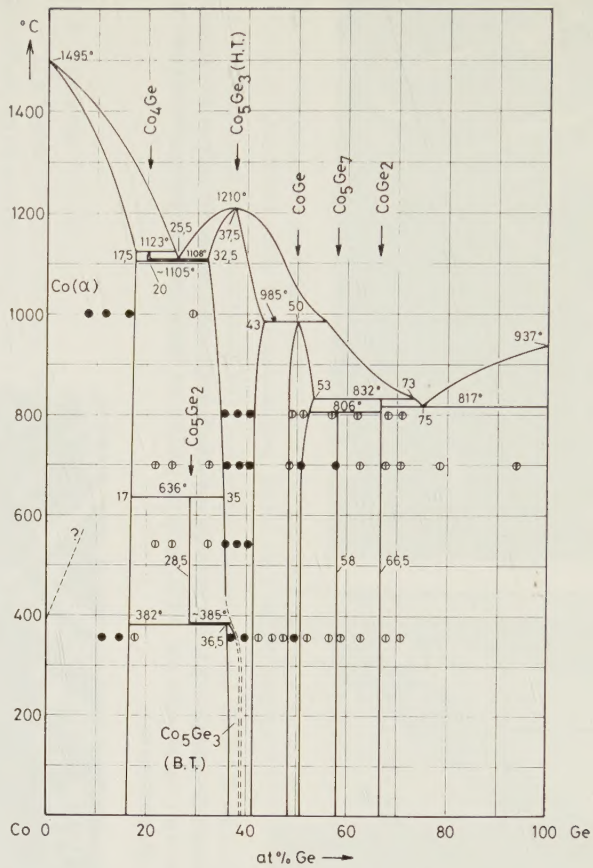


Fig. 4. Système Co–Ge d'après les résultats de l'ATD (non figurés) et de la microsonde: ○, diphasé; ●, monophasé; →, frontières mesurées.

Fig. 5. Système Co–Ge d'après les résultats de la microscopie et de l'analyse aux rayons X: ○, diphasé; ●, monophasé.

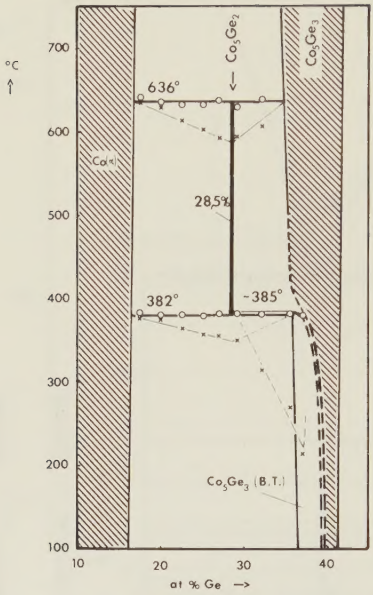
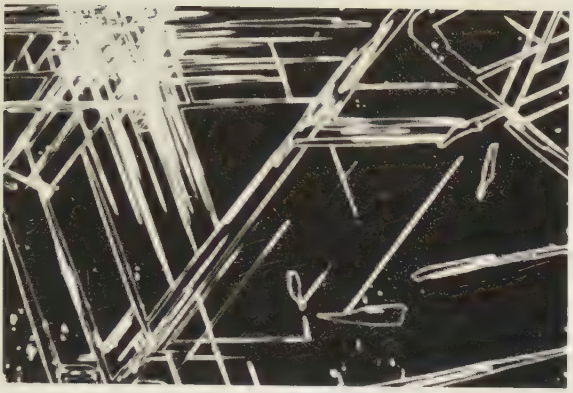


Fig. 6. Détail de la région 20 - 30 at.% Ge du système Co–Ge: les deux paliers à 382 et 385 °C ne sont pas séparés par ATD, mais les paliers de Tammann (×) indiquent clairement ce dédoublement.

Fig. 7. Trempe insuffisamment rapide de la phase Co_5Ge_2 foncée donnant naissance à la solution solide α de cobalt (blanche) et à Co_5Ge_3 (grise) (26,9 at.% Ge; recuit, 500 °C; grossissement, 200×).

a déjà été observé dans une étude antérieure concernant les alliages Ni–Ga et pour des phases de composition analogue (Ni_5Ga_3).

Par observation micrographique, on peut en particulier suivre la décomposition de Co_5Ge_2 en solution solide α_{Co} et Co_5Ge_3 lorsque la trempe n'est pas assez rapide (Fig. 7), déterminer facilement la frontière de Co_5Ge_3 du côté riche en germanium grâce à la formation d'aiguilles de CoGe (Fig. 8) et même suivre la diffusion assez lente concernant la réaction à l'état solide $3CoGe + 2CoGe_2 \rightarrow Co_5Ge_7$ (Fig. 9) en dessous de 806 °C.



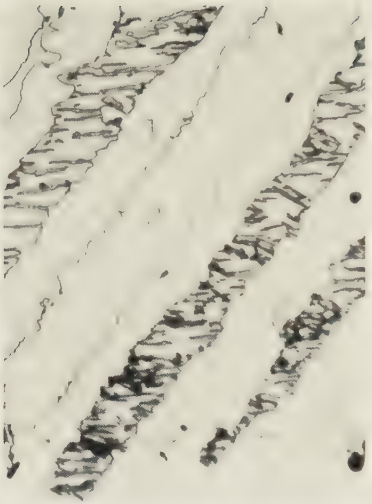


Fig. 8. Précipitation de fines aiguilles de CoGe sur un fond de Co_5Ge_3 en sombre (41,8 at.% Ge; recuit, 500 °C; grossissement, 500x, en lumière rasante).

Fig. 9. Formation lente de la phase (1) Co_5Ge_7 aux dépens de (2) $CoGe_2$ et de CoGe (zone foncée, elle même hors équilibre du fait de sa formation péritectique)(57,4 at.% Ge; recuit, 350 °C; grossissement, 500x).

3.2. Système Ni–Ge

L'analyse thermique sur 56 alliages de ce système conduit à la Fig. 10 détaillée dans la région de 20 à 30 at.% Ge (Fig. 10(a)). L'accord est très satisfaisant avec les données de Ruttewit et Masing [11], à cela près toutefois qu'un véritable eutectique apparaît entre α_{Ni} et Ni_3Ge à 1124 °C, de sorte que ce dernier composé possède une fusion congruente à 1132 °C. La phase précédemment nommée γ (26 at.% Ge) se forme par réaction péritectique à 1118 °C pour disparaître en dessous de 1082 °C. Le palier trouvé à 1015 °C par Ruttewit et Masing [11] était donc celui de sa décomposition. Par contre, la phase δ formée à 1102 °C (1130 °C selon réf. 11) correspond elle aussi à une forme instable disparaissant en dessous de 1045 °C. L'évolution de la hauteur des pics d'ATD, remarquablement nets, exclut toute ambiguité à ce sujet (Fig. 11: remarquer en particulier la disparition du pic à 1118 °C à 27,5 at.% Ge et la superposition des effets intenses à 1102 et 1099 °C confondus comme le sont à peu de chose près l'eutectique à 1099 °C et la phase δ). L'ATD permet enfin de suivre par un effet lent et peu intense la transformation allotropique de Ni_5Ge_3 selon la composition du maximum de fusion, vers 980 ± 10 °C.

Par étude à la microsonde, on obtient la Fig. 12 mettant en évidence la stoechiométrie des phases γ et δ de haute température et les larges domaines d'existence de Ni_3Ge (22,5 - 25 at.% Ge pratiquement à toute température), mais surtout de Ni_5Ge_3 de 33,3 à 44 at.% Ge à 850 °C. Par contre, NiGe reste étroit à toute température, à la différence de CoGe.

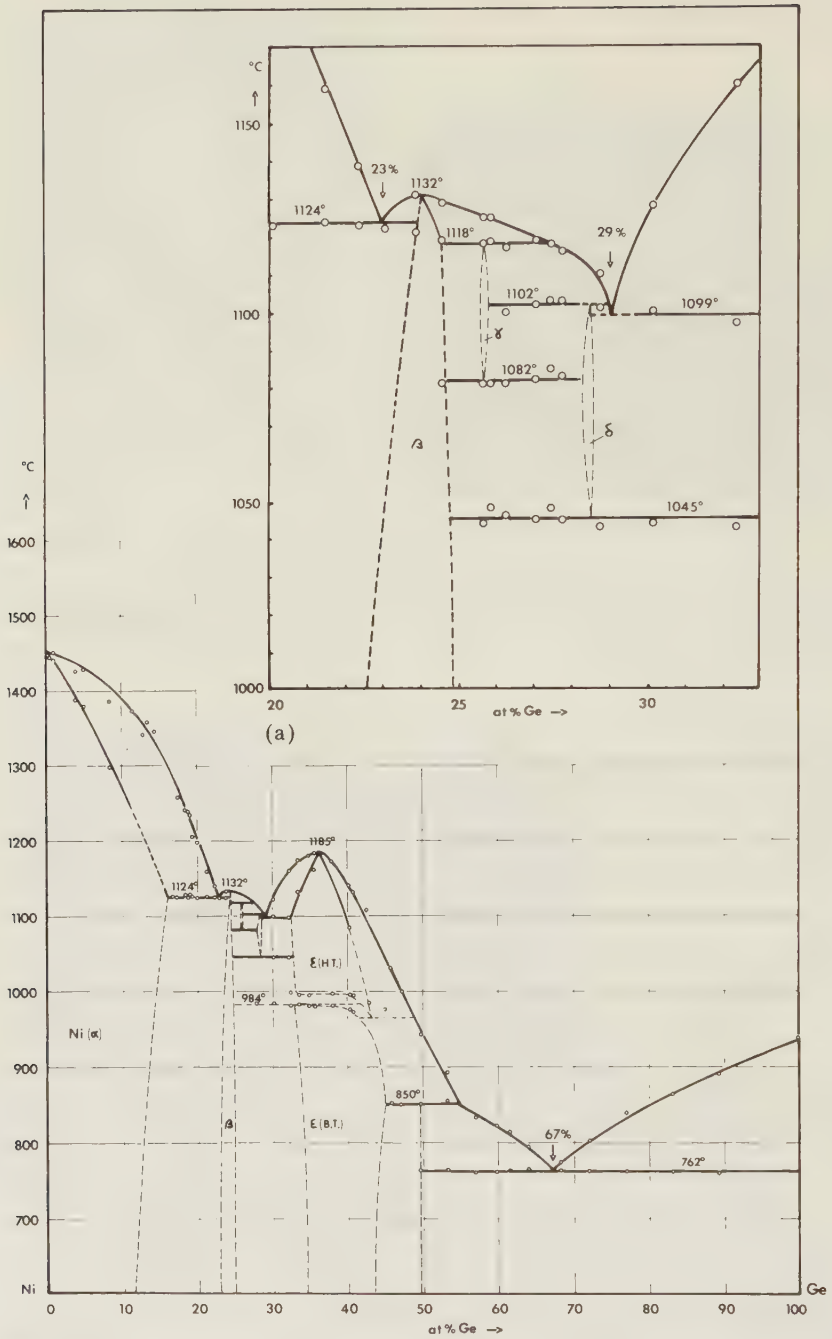


Fig. 10. Le système Ni–Ge par ATD au-dessus de 600 °C et (a) détail de la région de 25 at.% Ge à haute température. La transformation de structure cristalline de Ni_5Ge_3 (fusion, 1185 °C) se fait dans un intervalle assez large de température et d'autres effets thermiques vers 40 at.% Ge sont très peu nets. Voir pour cette région le réf. 13.

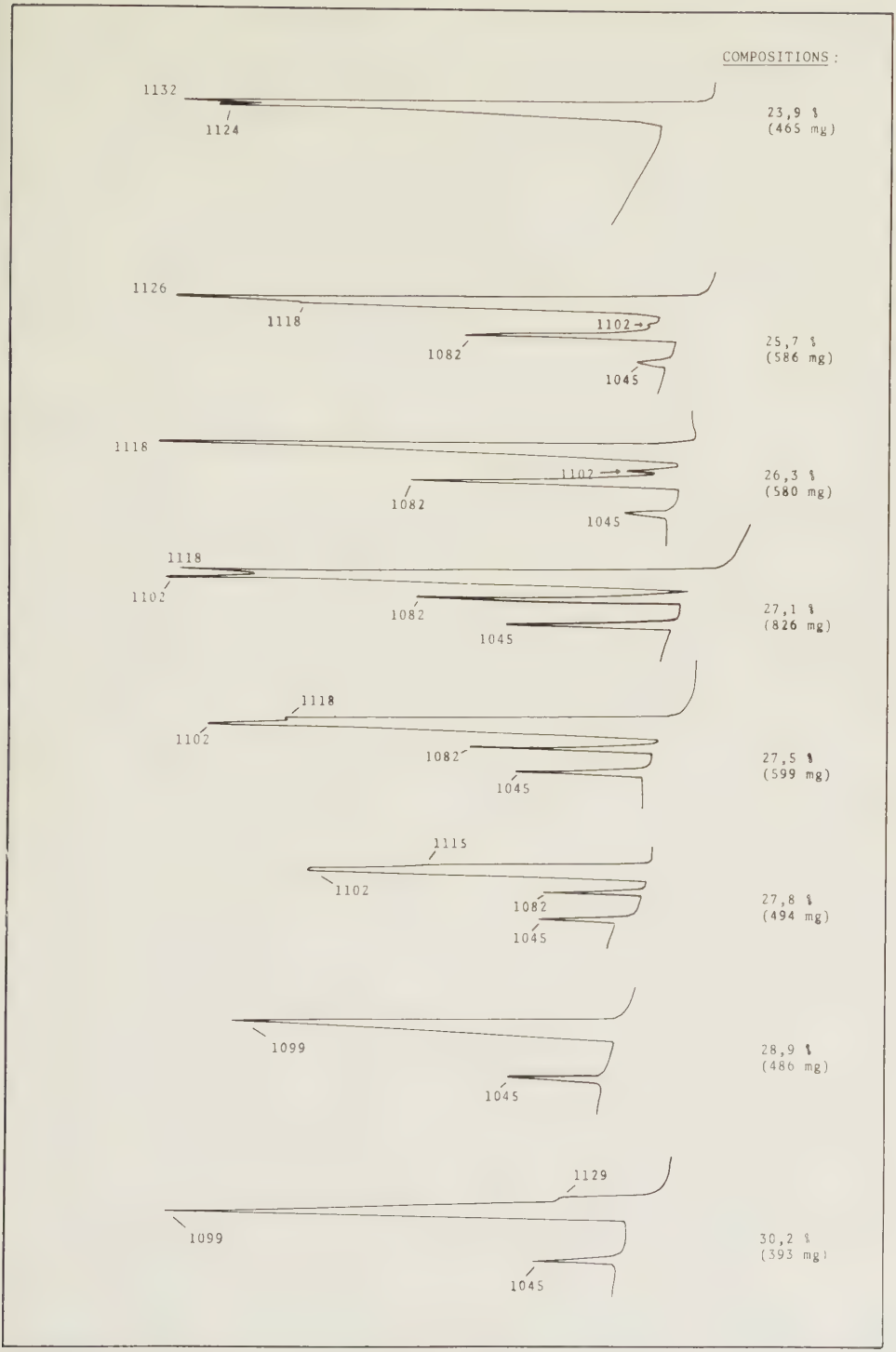


Fig. 11. Détail des enregistrements d'ATD concernant la région 25 - 30 at.% Ge à haute température.

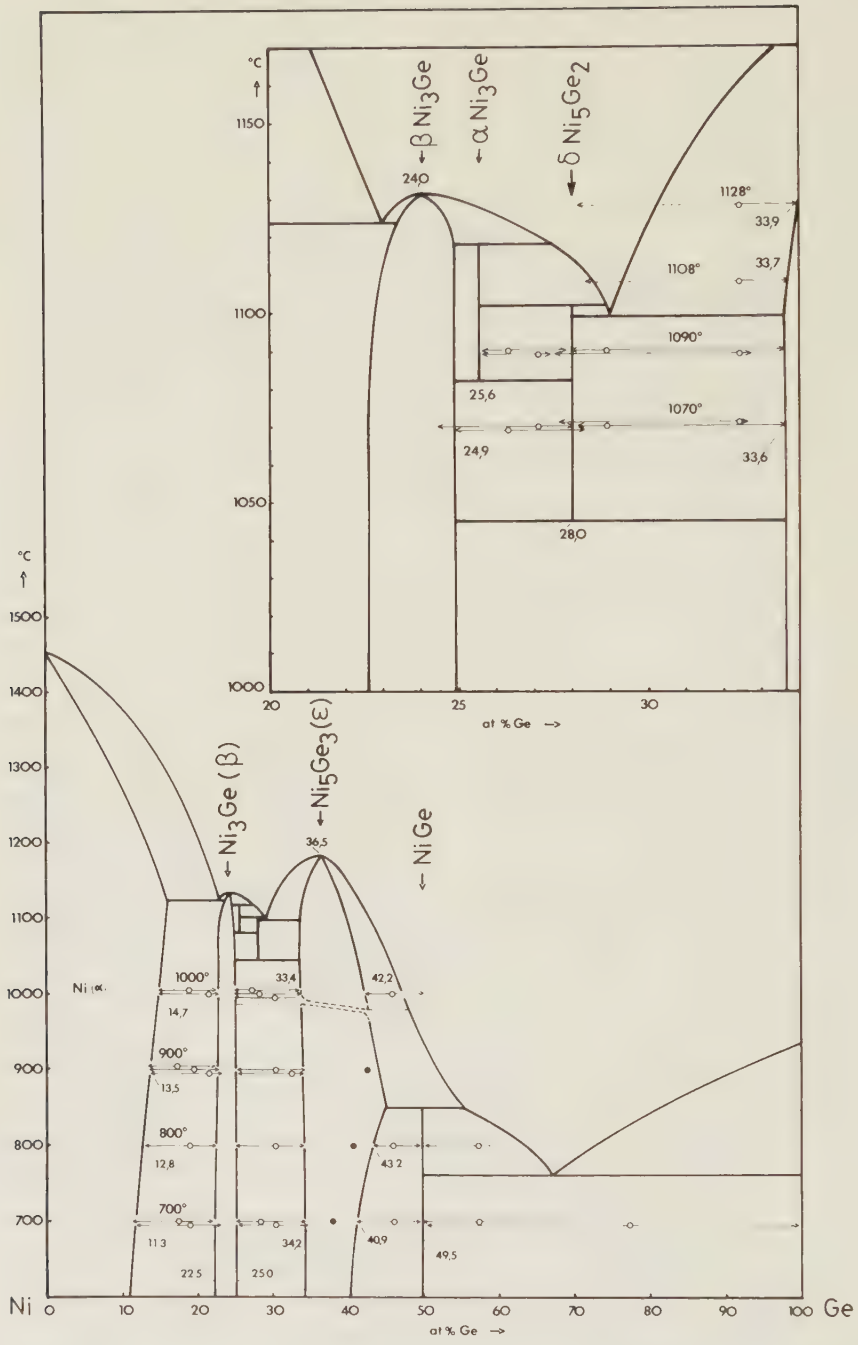


Fig. 12. Système Ni–Ge d'après les mesures de microsonde. Les phases Ni_3Ge (haute température, 25,6 at.% Ge) et Ni_5Ge_2 semblent très étroites.

La diffraction des rayons X et la micrographie confirment ces frontières, révélant de plus que les phases γ (Ni_3Ge, haute température) et δ (Ni_5Ge_2, haute température) disparaissent sans laisser de traces après un recuit prolongé vers 800 - 900 °C.

Enfin la Fig. 13 donne les valeurs de la dureté Vickers pour les deux systèmes: on remarque le maximum prononcé correspondant à la phase Co_5Ge_3 pour une composition (37 at.% Ge) nettement en faveur de la formule Co_5Ge_3 adoptée. Il n'est pas étonnant que cette dureté élevée ne se retrouve pas avec Ni_5Ge_3, du fait des multiples transformations cristallographiques dont ce domaine est le siège lors du refroidissement aux températures inférieures à 500 °C (voir réf. 13 et paragraphe 4).

4. Discussion

4.1. Résultats

Dans le système Co–Ge deux phases encore inconnues ont été décelées, l'une avec un très petit domaine d'existence entre 1105 et 1123 °C à laquelle le maximum des paliers de Tammann permet d'attribuer la formule Co_4Ge, mais sans qu'il soit possible de la fixer par trempe. L'autre, un peu plus riche en germanium (Co_5Ge_2, 28,5 at.% Ge) peut être fixée par trempe, de sorte que son spectre de diffraction permet de lui attribuer une structure hexagonale et d'en calculer les paramètres de la maille: a = 4,06 ± 0,1 Å; c = 5,90 ± 0,1 Å; c/a = 1,45 (Tableau 1). Dans son ensemble, le diagramme ainsi établi est conforme aux résultats antérieurs avec les précisions suivantes.

– La solubilité du germanium dans le cobalt est plus grande que selon les réfs. 1 et 2, avec un maximum de 17,5 at.% Ge vers 1100 °C, en bon accord avec les résultats de la réf. 6.

– Le palier thermique à 625 °C [1] attribué à la transformation allotropique de Co_2Ge provient en fait de l'apparition de Co_5Ge_2 dès 636 °C et jusqu'à 382 °C lors du refroidissement.

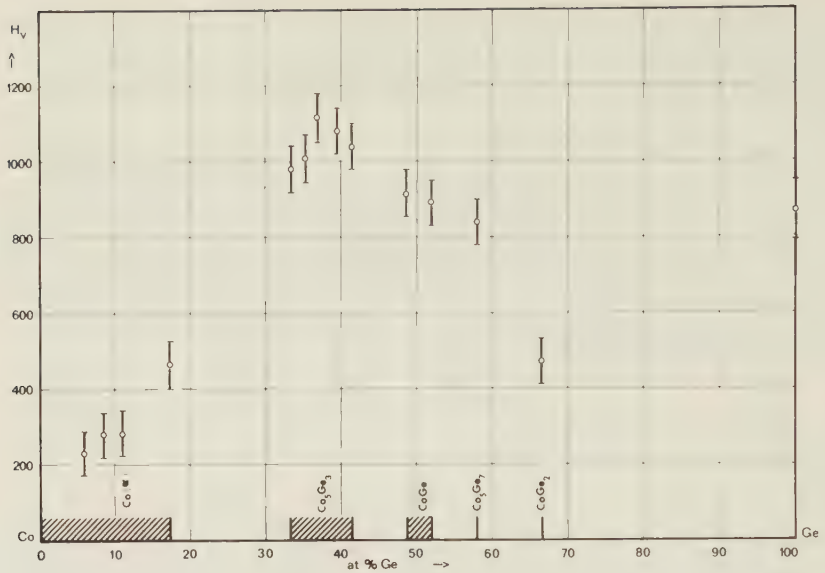
– La structure Co_5Ge_3, basse température, apparaît à des températures très variables selon la composition, celle de haute température restant stable à des teneurs évaluées à 39 at.% Ge jusqu'à la température ordinaire.

– Enfin $CoGe_2$ se révèle stoechiométrique à la microsonde et aux rayons X. Co_5Ge_7 fond à 806 °C (estimation de la réf. 1, 750 °C).

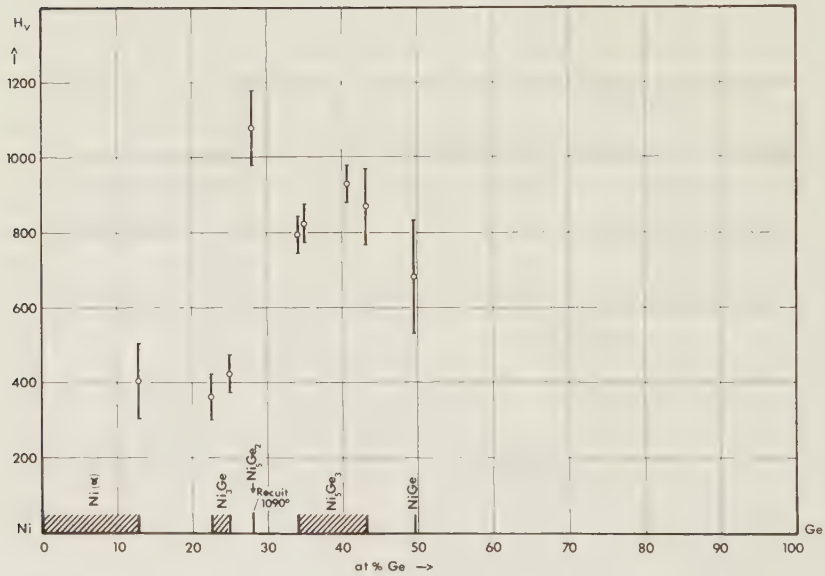
Le système Ni–Ge présente des complications beaucoup plus difficiles à maîtriser et se distingue nettement du précédent même dans le domaine des hautes températures, objet de cette étude ($T > 500$ °C).

– La solubilité α de germanium dans le nickel varie beaucoup plus avec la température: elle est plus faible (11 at.% Ge) à 600 °C que dans le cobalt (17 at.%) en raison probablement de la stabilité de Ni_3Ge voisine.

– La phase Ni_3Ge possède une fusion congruente et l'aspect de son spectre de poudre montre qu'elle n'est pas très ordonnée, même à 25 at.% Ge et après un recuit convenable, du fait que les raies de surstructure sont peu intenses.



(a)



(b)

Fig. 13. Dureté Vickers des phases intermédiaires du côté riche en nickel ou en cobalt. Le maximum se situe nettement vers 37 - 40 at.% Ge pour les phases Ni_5Ge_3 et Co_5Ge_3. On notera la remarquable dureté de Ni_5Ge_2 après recuit et trempe. Celle de NiGe n'est pas très reproductible du fait qu'il est difficile de tomber sur la phase pure, très étroite.

– Le composé γ de la réf 11 semble bien se maintenir de 1118 à 1082 °C avec la formule Ni_3Ge correspondant aux mesures par microsonde et paliers de Tammann. Mais sa structure différente reste à établir, car il n'a pas été possible de la fixer par trempe.

– La phase δ de la réf 11 existe bien de 1102 à 1045 °C: elle est également très étroite (28 at.% Ge) et ressemble par sa composition (Ni_5Ge_2) à la phase instable Co_5Ge_2.

– Nous n'avons pas repris le travail très détaillé de la réf. 13 sur les différentes structures concernant le domaine de 35 à 45 at.% Ge, dans lequel se forment, selon la température, quatre phases distinctes: Ni_2Ge (haute température) fondant à 1218 °C (trouvé ici, 1185 °C); Ni_2Ge (basse température) en dessous de 500 °C (transformation non détectée par notre ATD); $Ni_{19}Ge_{12}$ (non détectée par rayons X, mais très étroite); Ni_3Ge_2 et enfin Ni_5Ge_3 au-dessous de 400 °C. Les données cristallographiques détaillées fournies par la réf. 13 ont cependant été utilisées dans la suite de cette discussion.

4.2. Comparaison des systèmes Co–Ge et Ni–Ge: mode de liaison métal B – métal T

L'allure générale des deux diagrammes est très semblable, avec deux phases prédominantes Co_5Ge_3 (Co_2Ge) et Ni_5Ge_3 (Ni_2Ge) fondant vers 1200 °C, puis CoGe et NiGe déjà plus dissemblables par leur stabilité et leur structure cristalline. On retrouve pour les alliages de cobalt et nickel avec le germanium les mêmes différences de détail qu'avec le gallium [15, 16], à savoir:

– existence d'une phase de type $AuCu_3$: Ni_3Ga et Ni_3Ge, absente dans les systèmes Co–Ga et Co–Ge;

– existence d'une très large phase électronique de type β (Hume-Rothery): CoGa et NiGa, type CsCl, de concentration électronique 3/2 que l'on retrouve ici dans les phases de type NiAs hexagonales appelées précédemment Co_2Ge et Ni_2Ge mais pour lesquelles les formules Co_5Ge_3 et Ni_5Ge_3 conviennent mieux, du fait aussi que la composition du maximum de la fusion congruente se trouve effectivement à 37 at.% Ge dans les deux systémes;

– toutes les autres phases, surtout dans le système Ni–Ge, sont passagères ou résultent de réarrangements mineurs du réseau du point de vue de la compacité et de l'énergie libre.

Les phases qui dominent par leur fusion congruente les diagrammes schématisés de la Fig. 14 (sauf Cu_3Ga) satisfont à la règle de Hume-Rothery sur les phases β du point de vue structural (type cubique centré ou hexagonal compact), à condition que le cobalt et le nickel n'apportent aucune contribution électronique. Enfin ces phases sont rarement stables à température ordinaire: elles subissent au refroidissement des transformations structurales parfois très complexes, surtout dans les systèmes comportant du nickel et du cuivre.

Pour essayer de comprendre la parenté réelle de tous ces systèmes binaires, il ne faut cependant pas se limiter à la seule comparaison des phases

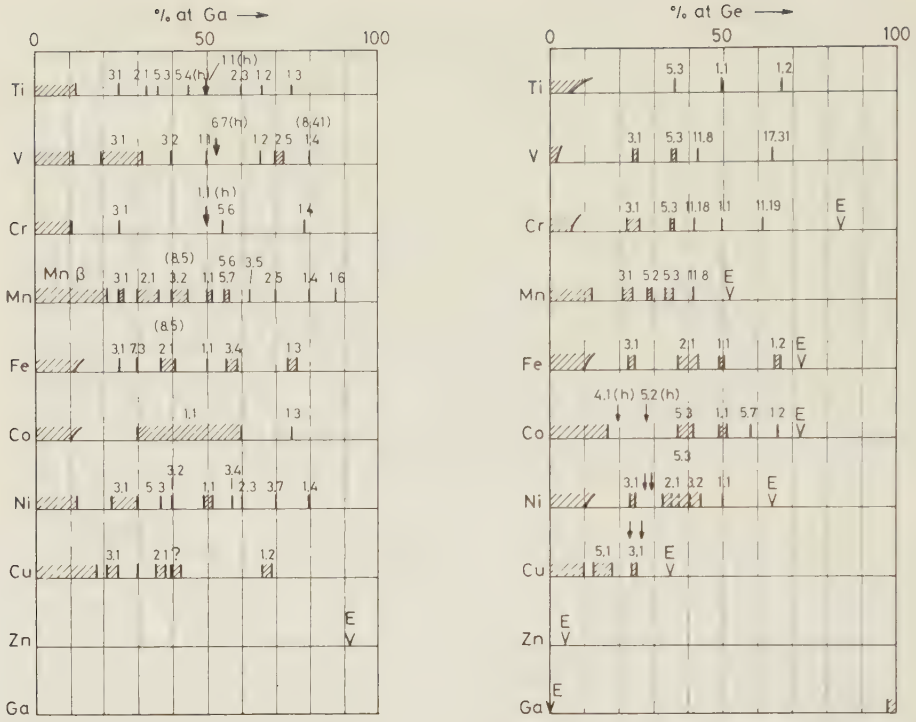


Fig. 14. Résumé schématique des phases intermédiaires formées par le gallium et le germanium (éléments B de la discussion) avec les éléments de la première série de transition.

intermédiaires, de leurs structures et de leurs formules. Le critère simple du volume atomique $\bar{V}$ de ces alliages fournit des renseignements précieux sur l'état réel des atomes B et T dans ces alliages ainsi que sur leur mode de liaison (Figs. 15 et 16).

On voit en effet que pour les systèmes Co–Ge et Ni–Ge le volume atomique moyen (Å^3), déduit du volume de la maille élémentaire divisé par le nombre d'atomes qui l'occupent, évolue avec la composition B (%) de manière caractéristique.

(1) Les solutions solides α de B dans T s'alignent selon une droite dont l'extrapolation à B pur fournit le volume atomique réellement occupé dans la maille par le gallium ou le germanium. Une étude détaillée de ce phénomène a été donnée récemment par Ellner [17] qui a établi une relation de proportionnalité entre la contraction du volume atomique des élements B^3 (aluminium, gallium, indium et thallium) dissous dans les éléments T^{10} (nickel, palladium et platine) et l'enthalpie de dissolution $\overline{\Delta H}$ de ces atomes B^3 dans T^{10}, pour une dilution infinie. Par conséquent, les atomes gallium et germanium possèdent dans la zone correspondante (à gauche des Figs. 15 et 16) des dimensions très analogues, correspondant à un volume atomique de 13 ± 0,2 Å^3. Ce fait mérite d'être noté compte tenu des volumes atomiques et des structures cristallines très dissemblables de ces éléments seuls (22,54 Å^3 pour le germanium, 19,46 Å^3 pour le gallium).

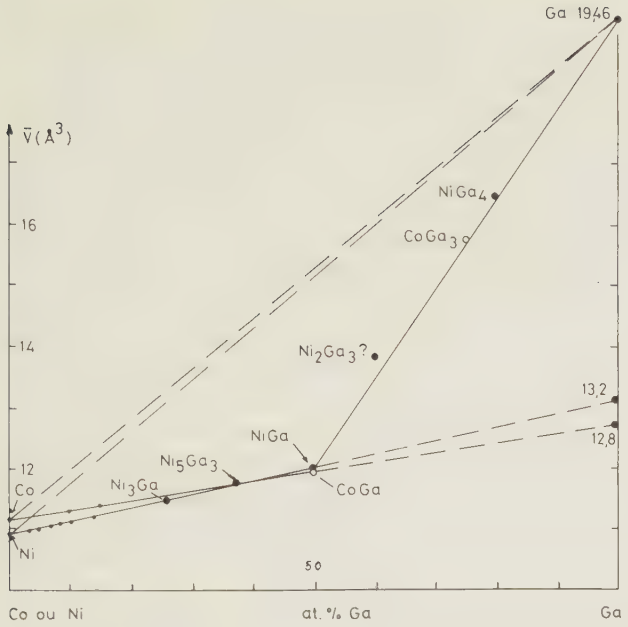


Fig. 15. Volume atomique moyen $\bar{V}$ en ångström cubes des phases intermédiaires dans les systèmes Co–Ga et Ni–Ga selon la réf. 15 avec sa discontinuité aux phases dominant le diagramme: CoGa et NiGa.

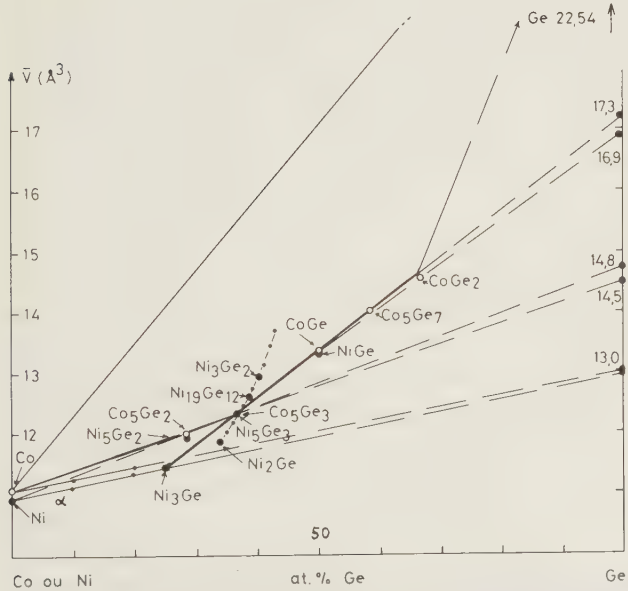


Fig. 16. Volume atomique moyen des phases intermédiaires dans les systèmes Co–Ge et Ni–Ge à leur composition idéale et détermination par extrapolation du volume de germanium dans ces phases.

(2) On peut déduire de la règle des mélanges suggérée ici par la linéarité de $\bar{V}$ en fonction de B que les volumes atomiques du cobalt et du nickel restent constants et que le volume atomique moyen $\bar{V}$ permet bien de suivre les transformations successives des atomes B selon la composition suivante.

(a) Les phases Co_5Ge_2 et Co_5Ge_3 s'alignent avec le cobalt pur pour donner un autre volume atomique de germanium que dans les solutions solides α ($\approx$ 14,5 Å^3 au lieu de 13 Å^3): dans la limite de la précision des données cristallographiques [14, 18], le cobalt provoque une contraction du germanium un peu plus forte que le nickel (14,8 Å^3 pour germanium dans Ni_5Ge_3).

(b) Les phases CoGe, Co_5Ge_7 et $CoGe_2$ (24 atomes par maille) s'alignent ensuite sur le point représentatif de Co_5Ge_3, ce qui indique un nouvel état du germanium caractérisé par une contraction moindre et un volume atomique de 16,9 Å^3.

(c) La phase Ni_3Ge ordonnée, de même structure que le nickel, s'aligne exactement sur la droite donnant selon les réfs. 14 et 18 les paramètres de la solution solide α. Le volume atomique du germanium y est très réduit (13 Å^3), valeur que l'on retrouve également pour les solutions solides du germanium dans le cobalt.

(d) Les volumes atomiques des phases Ni_5Ge_3 et NiGe sont pratiquement identiques à ceux des phases Co_5Ge_3 et CoGe respectivement.

Les points représentatifs de la Fig. 16 se rapportent aux structures idéales reportées aux compositions effectivement trouvées, en particulier pour Ni_5Ge_3 et Co_5Ge_3. Des variations considérables de volume atomique peuvent se produire dans le cadre d'une large non-stoechiométrie, particulièrement pour Ni_5Ge_3 (traits discontinus) selon les résultats de la réf. 17: il faut cependant remarquer que des phases aussi différentes en structure cristalline et en formules que Ni_2Ge, $Ni_{19}Ge_{12}$ et Ni_3Ge_2 s'alignent toutes, en fonction de la composition, sur une droite passant par le point représentatif de Ni_5Ge_3. Leurs volumes atomiques suivent une loi cohérente, différente de celle du réseau idéal, en raison des défauts et des lacunes qui les écartent de la structure T_5B_3.

5. Conclusions

Le volume atomique moyen $\bar{V}$ de ces alliages (Fig. 16) représente la somme des contributions des deux partenaires au remplissage d'un réseau donné: l'étude des solutions solides α riches en cobalt ou nickel a montré que ces métaux ne modifient pas sensiblement leurs dimensions atomiques en s'alliant au germanium, à l'aluminium et au gallium. Les éléments B subissent par contre une contraction volumique dont l'ampleur varie selon le partenaire T et selon la composition de l'alliage. Il semble bien cependant que cette contraction s'effectue par sauts discontinus de part et d'autre de phases particulièrement stables.

Dans ces conditions, la comparaison des systèmes Co–Ge et Ni–Ge permet de constater une grande analogie du point de vue de la stabilité thermique de la phase dominante T_5Ge_3 (type électronique β) et de la contraction volumique du germanium correspondante. La ressemblance s'étend de plus aux systèmes Co–Ga et Ni–Ga, en particulier du fait que les solubilités primaires du gallium et du germanium dans le cobalt et le nickel sont voisines vers 1000 °C (15 - 17 at.%) et varient peu avec la température.

Un même mécanisme de liaison peut donc être envisagé, par la mise en commun de la bande 3d du cobalt ou du nickel avec la bande p du gallium ou du germanium: il en résulte à la fois une importante contraction et un minimum aigu de résistivité électrique à la composition stoechiométrique. Ce fait connu pour Co–Al, Co–Ga, Ni–Al et Ni–Ga [15] devrait donc se retrouver pour Co_5Ge_3 et Ni_5Ge_3.

Il en résulte un remplissage accru d'électrons dans les bandes 3d des éléments de transition, plus faible dans la bande 2p des éléments B, tel qu'il a pu être mesuré par Wenger et Steinemann [19] dans le cas de Co–Al et Ni–Al. Mais ce remplissage, assez facile pour le cobalt, devient de plus en plus réduit quand on passe au nickel pour lequel on observe une saturation dès que la phase contient plus de 50 at.% Al.

Le cobalt se comporte ici encore comme un accepteur d'électrons beaucoup plus souple que le nickel, ce qui entraîne des réarrangements mineurs de la phase électronique β aux basses températures. Avec le nickel, au contraire, le gallium et le germanium donnent naissance à une grande diversité de phases très voisines en stabilité dans la région NiGa et Ni_5Ge_3 et aux basses températures. Dans toute cette famille d'alliages, il semble donc bien qu'une mise en commun de la bande des électrons de conduction soit responsable d'une liaison forte, accompagnée par une enthalpie de formation et une contraction volumique importantes.

Remerciements

Ce travail a été effectué avec le concours de MM. G. Burri et A. Mahé, du Service de Microanalyse par Microsonde de l'Institut de Physique Expérimentale à Lausanne-Dorigny. Les dépouillements de spectres et les calculs de maille nous ont été facilités par MM. les Professeurs K. Yvon et E. Parthé (Université de Genève). Enfin l'ensemble de ces travaux a été subventionné par le Fonds National de la Recherche Scientifique Suisse: aux personnes et aux institutions citées, nous exprimons notre sincère reconnaissance.

Références

1 H. Pfisterer et K. Schubert, *Z. Metallkd.*, *40* (1949) 378.
2 W. Köster et E. Horn, *Z. Metallkd.*, *43* (1952) 333.
3 M. Hansen et K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, 1958.

4 L. Y. Wei, *Phys. Chem. Solids, 18* (1961) 162.
5 P. Lecocq, *Ann. Chim., 8* (1963) 85.
P. Lecocq et A. Michel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 1911.
6 H. L. Luo et P. Duwez, *Can. J. Phys., 41* (1963) 758.
7 S. Bhan et K. Schubert, *Z. Metallkd., 51* (1960) 327.
8 E. Stolz et K. Schubert, *Chem. Erde, 22* (1960) 709.
9 K. Schubert et H. Pfisterer, *Z. Metallkd., 41* (1950) 433.
10 E. Hellner, *Z. Kristallogr., 107* (1956) 99.
11 K. Ruttewit et G. Masing, *Z. Metallkd., 32* (1940) 52.
12 H. Pfisterer et K. Schubert, *Z. Metallkd., 41* (1950) 358.
13 M. Ellner, T. Gödecke et K. Schubert, *J. Less-Common Met., 24* (1971) 23.
14 W. B. Pearson et L. T. Thompson, *Can. J. Phys., 35* (1957) 349.
15 P. Feschotte et P. Eggimann, *J. Less-Common Met., 63* (1979) 15.
16 K. Yvon et P. Feschotte, *J. Less-Common Met., 63* (1979) 1.
17 M. Ellner, *J. Less-Common Met., 60* (1978) P15.
18 W. Klement, Jr., *Can. J. Phys., 40* (1962) 1397.
19 A. Wenger et S. Steinemann, *Helv. Phys. Acta, 47* (1974) 321.